

MEMBRANES DE CONDUCTION ELECTRONIQUE ET OXYGENE IONIQUE
COMPRENANT UNE COUCHE D'OXYDE MIXTE DE VANADIUM
ET DE MAGNESIUM.

5 L'invention concerne des membranes possédant des propriétés de conduction d'électrons et d'ions oxygène, leur procédé de préparation et leurs utilisations, notamment pour la déshydrogénéation oxydante d'alcanes en alcènes.

Les procédés de déshydrogénéation oxydante permettant la conversion des composés organiques saturés en composés insaturés sont bien connus. De 10 nombreux efforts visant à améliorer de tels procédés ont été développés ces dernières années afin d'augmenter notamment les taux de conversion et la sélectivité vis-à-vis des produits désirés.

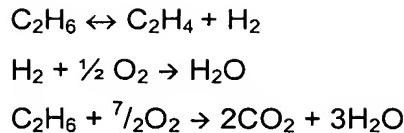
15 L'éthylène est produit industriellement par craquage thermique de l'éthane, généralement en présence de vapeur d'eau, lequel consiste en une pyrogénération de l'éthane à des températures élevées de l'ordre de 850°C. A l'heure actuelle, le taux de sélectivité en éthylène obtenu selon ce procédé n'excède pas 80 %, et le rendement en éthylène est de l'ordre de 60%. Bien qu'une augmentation de la température permette d'atteindre des taux de conversion supérieurs, cette élévation induit cependant une diminution de la sélectivité en favorisant la 20 formation de produits secondaires et leur décomposition sous forme de coke. Or le dépôt de coke sur les parois des tuyaux de l'installation induit principalement deux effets néfastes : d'une part, il entraîne des chutes de pression à travers les tuyaux de l'installation et d'autre part il oppose une résistance au transfert de chaleur vers le fluide d'hydrocarbure.

25 La formation de coke constitue l'un des principaux facteurs limitant des opérations de craquage.

Pour tenter de pallier cette limitation, des procédés de déshydrogénéation oxydante de l'éthane sont développés.

30 On distingue essentiellement deux types de procédé de déshydrogénéation oxydante : les procédés catalytiques utilisant des lits de catalyseurs et ceux utilisant des membranes de conduction mixte.

Les principales réactions mises en jeu dans le procédé catalytique sont les suivantes :



5

Des catalyseurs permettant d'atteindre des rendements de transformation d'éthane en éthylène de l'ordre de 45-50 % à des températures notamment inférieures à 700°C ont récemment été décrits.

Ainsi, Thorsteinson et al. (*J. Catal.*, 52, 1978, 116) ont obtenu un rendement 10 en éthylène de 25 % avec une sélectivité de 90 % en utilisant le catalyseur MoVNbTeOx à 350°C.

Des rendements supérieurs compris entre 44 et 50% ont aussi été rapportés par Ji et Liu et al. (L. Ji, J. Liu, *Chem. Commun.*, 1996, 1203) and Velle et al. (O.J. Velle, A. Andersen, K.-J. Jens, *Catal. Today*, 6 (1990) 567) avec les 15 catalyseurs La/CaO, Li/La/CaO et SrCe_{0,5}Yb_{0,5}O_{2,75} dans un réacteur à lit fixe, mais à des températures de l'ordre de 600-700°C.

Cependant, pour obtenir un tel rendement, il est nécessaire d'opérer sous atmosphère enrichie en oxygène, ce qui induit une augmentation des coûts opérationnels.

De façon générale, s'ils permettent de résoudre le problème de formation 20 de coke, les procédés catalytiques de déshydrogénéation oxydante sont néanmoins difficilement exploitable industriellement à l'heure actuelle. Ils présentent en effet un certain nombre d'inconvénients, dont notamment des rendements inférieurs à ceux obtenus par les procédés commerciaux, la 25 consommation de l'hydrogène produit, la formation de produits secondaires oxygénés, le caractère inflammable du mélange réactionnel, la nécessité d'enrichissement en oxygène et les coûts qui en découlent.

Les procédés de déshydrogénéation oxydante sélective d'éthane en éthylène 30 utilisant des membranes denses de conduction d'ions oxygène se révèlent beaucoup plus prometteurs.

Des membranes denses de conduction sont des membranes capables de transporter sélectivement des ions oxygène à des températures généralement supérieures à 600°C, le plus souvent comprises entre 700°C et 1200°C.

Parmi les membranes denses de conduction d'oxygène, on distingue notamment les membranes composées d'électrolyte solide, de type ionique et les membranes de conduction mixte ionique-électronique à base d'oxydes multimétalliques.

5 Les membranes formées d'électrolyte solide sont composées d'oxydes inorganiques, typiquement d'oxydes de calcium ou de zirconium stabilisés par l'yttrium (YSZ), et possèdent généralement une structure perovskite ou fluorite.

Ces membranes de type ionique ne transportent que des ions oxygène et nécessitent l'application d'un champ électrique extérieur pour maintenir un flux 10 d'électron à travers la membrane et ainsi le processus d'ionisation-désionisation.

Les membranes de conduction mixte ionique-électronique, notamment les membranes monophasiques constituées d'oxydes multimétalliques, sont en revanche capables de transporter à la fois des ions oxygène et des électrons sans qu'il soit nécessaire d'appliquer un champ électrique extérieur.

15 La force motrice permettant le transport de l'oxygène dans les membranes de conduction mixte se fonde sur une différence de pression partielle de O₂ appliquée de part et d'autre la membrane. De par sa structure non poreuse, la membrane empêche toute molécule de gaz de traverser directement. Seuls les ions oxygène peuvent migrer sélectivement. La dissociation et l'ionisation de 20 l'oxygène se produit au contact de la surface où la pression partielle est la plus élevée (cathode), par capture d'électrons. Le flux de charges des ions oxygène O²⁻ est compensé par un flux simultané d'électrons dans le sens opposé. Lorsque les ions oxygènes atteignent le côté de faible pression partielle d'oxygène, soit le côté du perméat (anode), les ions oxygène cèdent leurs électrons et se 25 recombinent pour régénérer de l'oxygène moléculaire libéré dans le courant de perméation.

Ces membranes, utilisées à titre de réacteurs membranaires pour la déshydrogénéation oxydante de l'éthane transportent sélectivement de l'oxygène jusqu'à l'anode où ils réagissent rapidement avec l'éthane pour former l'éthylène.

30 Le transport de l'oxygène à travers ces membranes de conduction est un processus contrôlé qui dépend essentiellement de deux facteurs : les limitations cinétiques de surface et les limitations de diffusion volumique.

Les limitations cinétiques de surface sont liées à la multitude d'étapes mises en jeu lors de la conversion des molécules d'oxygène en phase gazeuse dans le courant de charge en ions oxygène mobiles et, inversement, des ions oxygène mobiles en molécules d'oxygène du côté du perméat de la membrane de 5 conduction ou bien lors de la réaction des ions oxygène avec le gaz réactant.

Les limitations de diffusion volumique sont liées à la diffusion des ions oxygène et électrons à l'intérieur de la membrane.

Ces deux facteurs limitants dépendent notamment du gradient de pression partielle en O₂ de part et d'autre de la membrane, de la température 10 opérationnelle et de l'épaisseur de la membrane.

Des travaux visant à optimiser les performances de ces membranes, utiles notamment à titre de réacteurs membranaires pour la déshydrogénéation oxydante de l'éthane en éthylène, ont été menés.

Une première approche consiste à rechercher des compositions d'oxyde de 15 conduction mixtes multimétalliques possédant de bonnes propriétés de transport de l'oxygène intrinsèques.

Le document *Haihui Wang et al., Chem. Comm., 2002, 1468-1469*, décrit une réaction de déshydrogénéation oxydante de l'éthane en éthylène dans un réacteur membranaire constitué de Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-δ}.

20 L'éthylène est obtenu avec un rendement de 15 %, un taux de conversion de 18 %, une sélectivité de 90 % à 650°C et un flux de perméation d'oxygène de 0,36 mL·min⁻¹ cm⁻².

Dans le document H. Wang et al. (*Catalysis Letters*, 2002, vol. 84, Nos 1-2, pp. 101-106), la réaction de déshydrogénéation oxydante de l'éthane dans le 25 réacteur membranaire Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} est étudiée à 800°C. Un rendement maximum de 67 % est obtenu avec une sélectivité vis-à-vis de l'éthylène, un taux de conversion et un flux de perméation de l'oxygène respectivement de 80 %, 82 % et de 1,6 mL cm⁻² min⁻¹.

Une autre approche consiste à réduire les limitations cinétiques de surface 30 en associant un catalyseur favorisant, par exemple, la dissociation de l'oxygène gazeux en ions O²⁻ mobiles.

Ainsi, le document EP 0 663 231 (Air Products and Chemicals, Inc.) décrit une membrane comprenant une couche poreuse de conduction mixte d'oxyde

multimétallique dont une surface est revêtue d'un catalyseur et l'autre est en contact avec une couche dense de conduction mixte multimétallique. Le catalyseur comprend un métal ou un oxyde métallique qui catalyse la dissociation des molécules d'oxygène en ions et/ou l'association des ions oxygènes en oxygène moléculaire.

Les deux membranes exemplifiées dans cette demande de brevet mettent en œuvre un catalyseur à base de platine à raison de 10 mg/cm² de surface. L'utilisation d'un métal précieux de coût élevé en quantité non négligeable à titre de catalyseur rend improbable l'application de ces membranes à l'échelle industrielle.

Le document WO 99/21649 décrit un réacteur catalytique membranaire comprenant une zone d'oxydation et une zone de réduction séparées par une membrane imperméable aux gaz, possédant une surface d'oxydation en contact avec la zone d'oxydation et une surface de réduction en contact avec la zone de réduction, une couche de catalyseur adhérente sur la surface d'oxydation de la membrane et, éventuellement, un catalyseur tri-dimensionnel dans la zone d'oxydation. Cependant, les catalyseurs se présentent sous forme de couche ou de revêtement continu.

De plus, seuls les catalyseurs La_{0,8} Sr_{0,2} MnO₃ et cermet de Ni sur La_{0,8} Sr_{0,2} MnO₃ sont réellement envisagés. Nulle part n'est fait mention de particules dispersées à base de magnésium ou de métaux nobles.

Ces membranes sont difficiles à mettre en œuvre et il a été tenté de mettre au point des membranes performantes, moins coûteuses, et surtout beaucoup plus faciles à mettre en œuvre.

De façon surprenante, il a maintenant été découvert qu'en dispersant une faible quantité de catalyseur à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sous la forme de particules à la surface d'une membrane de conduction mixte d'oxyde multimétallique, il était possible d'obtenir des membranes peu coûteuses possédant des taux de conversion et de sélectivité élevés.

De façon plus spécifique, il a été montré que cette modification de la surface de la membrane permet d'augmenter de façon significative le flux d'oxygène et/ou le rendement catalytique, et/ou d'abaisser les conditions de températures opérationnelle. A titre d'exemple, les conditions de températures

opérationnelles peuvent être diminuées de 10 à 20%, ce qui peut représenter une centaine de degrés.

Cette baisse de température présente de nombreux avantages. Outre la réduction du coût opérationnel que représente une diminution de température
5 d'une centaine de degrés pour une production industrielle, celle-ci permet de diminuer sensiblement les problèmes de corrosion au niveau du réacteur, et offre également un plus large choix de matériaux pour la réalisation du réacteur lui-même.

Elle permet également d'envisager la mise en œuvre d'un nombre plus
10 important de réactions, notamment celles nécessitant des températures élevées, telles que l'oxydation partielle d'alcanes légers.

En fait, de façon particulièrement intéressante, il a été découvert que la mise en contact d'une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique avec des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou
15 de métal noble modifie les propriétés redox de la membrane.

Sans vouloir se limiter à une quelconque théorie, on pense que les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles dispersées sur la surface d'oxydation (ou anode) de la membrane favoriseraient la recombinaison de ions oxygènes en O₂ puis la désorption des molécules de O₂.

De surcroît, la présence des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sur l'une des surfaces de la membrane permet d'accroître la stabilité thermique de la membrane résultante. Les membranes se révèlent ainsi beaucoup plus stables, notamment vis-à-vis des contraintes mécaniques et thermiques auxquelles elles sont soumises dans les conditions
25 opérationnelles, maintenant leur intégrité structurale sur une plus longue durée.

Un des buts de la présente invention est de proposer des membranes de conduction mixte d'oxydes multimétalliques modifiées en surface présentant un flux vis-à-vis de l'oxygène amélioré par rapport aux membranes nues.

Selon un aspect avantageux de l'invention, les membranes composites
30 selon l'invention permettent une augmentation du flux de perméation de l'oxygène, généralement comprise entre 5 et 20%, et avantageusement de l'ordre de 30%.

Un autre but de la présente invention est de proposer des membranes présentant une activité catalytique élevée pour des températures opérationnelles réduites.

Au sens de la présente description, une « activité catalytique élevée » signifie une activité permettant d'atteindre des rendements supérieurs à 60%, de préférence supérieurs à 70%, et plus préférentiellement supérieurs à 80%. A titre illustratif, les membranes selon l'invention permettent de convertir l'éthane en éthylène avec un rendement supérieur à 65%.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé de préparation de ces membranes. Avantageusement, celui-ci est facile à mettre en œuvre, peu coûteux et aisément applicable à l'échelle industrielle, ce qui devrait favoriser l'application et le développement des réacteurs membranaires de l'invention à l'échelle industrielle.

Un autre but de la présente invention est de proposer des réacteurs catalytiques membranaires comprenant les membranes selon l'invention. De façon avantageuse, ces réacteurs membranaires permettent d'atteindre des taux de conversion et de sélectivité élevés.

Les membranes selon l'invention sont utiles dans une grande variété de procédés dont notamment la séparation d'oxygène d'un mélange gazeux ou l'oxydation des hydrocarbures légers.

De façon avantageuse, les membranes selon l'invention présentent un flux de perméation d'oxygène accru et permettent donc d'extraire l'oxygène d'un mélange gazeux avec un rendement élevé à température plus faible, comparativement aux membranes de conduction d'oxygène nues, c'est-à-dire dépourvues du dépôt de particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

Notamment, les membranes selon l'invention sont particulièrement utiles à titre de réacteur membranaire pour la déshydrogénéation oxydante de l'éthane, en ce qu'elles permettent d'obtenir des taux de conversion, des sélectivités et des rendements supérieurs à ceux décrits dans l'art antérieur.

Un autre but de la présente invention est donc de fournir un procédé de déshydrogénéation oxydante de l'éthane en éthylène, lequel constitue une alternative intéressante au procédé de déshydrogénéation thermique de l'éthane.

En effet, outre les taux de conversion et les sélectivités élevées, ce procédé permet avantageusement de pallier aux problèmes de cokéfaction du procédé de déshydrogénéation thermique. De surcroît, la séparation de l'oxygène couplée à sa consommation dans la réaction de déshydrogénéation oxydante produit un 5 certain nombre d'avantages : la formation de produits secondaires oxygénés est limitée, l'air, à la pression atmosphérique notamment, peut être utilisé directement comme source d'oxygène sans qu'il soit nécessaire de procéder à une distillation cryogénique ou autre, et les conditions opérationnelles peuvent être contrôlées sans danger d'explosion pour l'installation.

10

Ces buts et d'autres sont atteints par l'invention qui vise, selon un premier aspect, une membrane de conduction d'oxygène, comprenant une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique dont l'une des surfaces est revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de 15 métaux nobles.

MEMBRANES

Membrane dense de conduction mixte d'oxydes multimétalliques

Le terme « dense », signifie, au sens de la présente description, une 20 couche « imperméable aux fluides gazeux », i.e ne permettant pas le passage d'une quantité substantielle d'un fluide gazeux à travers la membrane. Dans certains cas, une perméabilité mineure vis-à-vis d'autres gaz que le O₂ peut être acceptable ou inévitable. C'est le cas par exemple lorsque la membrane 25 comprend des défauts de structures ou encore quand l'étanchéité du réacteur est défaillante.

En règle générale, l'expression « membrane dense » au sens de la présente description englobe des membranes ayant une permsélectivité vis-à-vis des gaz supérieure à 30, et préférentiellement supérieure à 100.

Les membranes denses de conduction mixte d'oxyde multimétalliques 30 transportent les anions oxygène et sont en ce sens perméables à l'oxygène. En revanche, elles sont imperméables à l'oxygène gazeux à proprement parler.

Par « conduction mixte », on comprend, au sens de la présente description, une couche dense capable de transporter à la fois des électrons et des ions oxygène, et ce, de façon sélective.

La couche dense de l'invention est formée d'un seul ou d'un mélange de 5 deux ou plusieurs oxydes multimétalliques, chaque oxyde multimétallique comprenant un oxyde d'au moins deux métaux différents ou un mélange d'au moins deux oxydes métalliques différents, dans laquelle l'oxyde multimétallique présente une conductivité électronique et oxygène-ionique à des températures supérieures à environ 500°C. On peut parler aussi de solution solide d'oxyde 10 multimétallique.

Par « température opérationnelle », on entend, au sens de la présente description, une température à laquelle la membrane selon l'invention présente une conductivité électronique et oxygène-ionique significative.

En règle générale, les températures opérationnelles sont comprises entre 15 500°C et 1100°C environ. La température spécifique, de même que les flux de gaz réactant et de gaz contenant de l'oxygène, sont optimisés en fonction de la membrane, des particules de catalyseur et de l'application envisagée. La température doit être suffisamment élevée pour favoriser le flux d'anion oxygène à travers la membrane sans toutefois altérer la membrane et les particules de 20 catalyseur.

La couche dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique de l'invention désigne donc une membrane présentant une conductivité électronique et oxygène-ionique et la capacité de séparer l'oxygène d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène et un ou plusieurs autres composants volatiles au moyen 25 desdites conductivités.

Selon un mode préférentiel, la couche dense est formée d'oxydes mixtes présentant une structure perovskite.

Les composés de type perovskite répondent à la formule ABO_3 dans laquelle A représente un ion d'un métal alcalin, alcalino-terreux ou de terre rare et 30 B un ion d'un métal de transition. Idéalement, ils présentent une structure cristalline cubique très stable, dans laquelle les ions A sont positionnés aux sommets de la maille cristalline cubique, les ions oxygène sont situés au centre de chaque face du cube et forment un octaèdre BO_6 avec B placé au centre du

cube. Les structures perovskites idéales présentent généralement une somme des valences des ions A et B égale à 6, comme dans le modèle perovskite minérale, CaTiO₃.

La substitution d'un site A ou B par un autre alcalino-terreux ou cation métallique peut générer des sites vacants en oxygène. Ces sites vacants permettent le transport d'oxygène à travers le réseau cristallin.

Des exemples de structure perovskite en sont notamment les perovskites cubiques, les Brownmillerites, les phases Aurivillius ou perovskites lamellaires et analogues.

De préférence, les structures perovskites au sens de la présente description comprennent les structures ayant une phase perovskite supérieure à 90%, plus préférentiellement supérieure à 95 % et mieux encore supérieure à 98%.

De préférence, la membrane dense de conduction mixte désigne un composé de formule générale :



dans laquelle

A et A', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique ou un métal alcalino-terreux ou d'un métal choisi dans la série des lanthanides ;

20 B et B', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique et/ou un mélange d'ions métalliques dans lequel le métal est choisi parmi les métaux de transition ;

$$0 \leq x \leq 1 ;$$

$$0 \leq y \leq 1 ;$$

z est un nombre rendant la charge du composé neutre et explicitant la déficience en oxygène ; z est ainsi fonction de la nature de A, A', B, B', de x, y et de la température.

De préférence, A et A', identiques ou différents, représentent La, Ca, Sr, et/ou Ba, plus préférentiellement Ba et/ou Sr.

Selon un mode particulier, on préfère que A et A' soient différents.

30 Il est notamment préféré que A représente Ba. De préférence, A' représente Sr.

Selon un mode préférentiel, B et B', identiques ou différents, représentent Cr, Mn, Fe, Co, Ni et/ou Cu, plus préférentiellement Co et/ou Fe.

De façon privilégiée, B et B' sont différents.

De préférence B représente Co.

De façon préférée, B' représente Fe.

Selon un aspect préféré de l'invention, x est compris entre 0,2 et 0,8, et
5 préférentiellement entre 0,4 et 0,6.

De préférence, y est compris entre 0,2 et 0,8, et mieux encore entre 0,6 et 0,8.

Les oxydes de conduction mixtes préférés sont choisis parmi



10 où x, y et z sont tels que définis précédemment. Dans ce cadre, il est particulièrement préféré que x soit compris entre 0,4 et 0,6 et y entre 0,6 et 0,8.

Plus préférentiellement, la membrane dense comprend l'oxyde multimétallique $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-z}$.

La membrane dense doit posséder une épaisseur suffisante pour présenter 15 une bonne imperméabilité aux gaz et une bonne stabilité mécanique vis-à-vis des contraintes opératoires en réacteur.

Cependant, elle ne doit pas présenter une épaisseur excessive pour ne pas limiter le flux des ions oxygène à travers la membrane. En effet, de façon générale, le flux des ions oxygène augmente lorsque l'épaisseur de la membrane 20 dense diminue jusqu'à une valeur critique à laquelle les cinétiques de désorption des ions oxygène deviennent limitantes.

L'épaisseur minimum de la membrane dense non supportée est de préférence d'environ 0,5 mm. L'épaisseur maximum de la membrane dense de conduction mixte est de préférence d'environ 10 mm, plus préférentiellement 25 d'environ 2 mm, et mieux encore d'environ 1 mm.

De préférence, les membranes selon l'invention présentent une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 mm, plus préférentiellement entre 0,9 et 1,6 mm et mieux encore entre 0,9 et 1,1 mm.

Classiquement, la membrane dense de conduction mixte présente un flux 30 de perméation vis-à-vis de l'oxygène supérieur à 7.4×10^{-9} moles $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, mieux encore supérieur à 3.7×10^{-9} , à une différence de pression partielle en oxygène d'environ 200 hPa dans les conditions de température opérationnelles optimales.

A titre indicatif, les membranes décrites dans la littérature possèdent généralement une épaisseur de 1 à 2 mm et se caractérisent par un flux de perméation d'oxygène variant de 10^{-7} à 10^{-9} moles $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, à une différence de pression partielle en oxygène d'environ 200 hPa.

5

Dépôt catalytique

L'expression « revêtue » signifie, au sens de la présente description, qu'au moins l'une des surfaces de la membrane dense est directement en contact avec les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

10

Par « particules », on entend, au sens de la présente description, des particules de morphologie sphérique ou anisotrope, pouvant présenter une structure cristalline ou non, et possédant un diamètre moyen inférieur ou égal à 3 μm , avec une distribution granulométrique étroite de préférence.

15

Par « dispersées », on entend, au sens de la présente description, une distribution de particules discrètes réparties de façon aléatoire ou organisée, formant un dépôt discontinu à la surface de la membrane, étant entendu que les zones couvertes par les particules représentent entre 10 et 80% de la surface de la membrane.

20

Il est à noter que les zones de ladite surface de la membrane non couverte par des particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sont nues, c'est-à-dire qu'elles sont directement exposées aux gaz réactants ou au gaz contenant de l'oxygène. En d'autres termes, cette surface modifiée ne comporte pas d'autre revêtement.

25

La dispersion de particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles directement en contact avec une membrane dense permet en effet la création de « points triples », i. e. d'augmenter la surface de contact entre le catalyseur, c'est-à-dire les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles, le gaz réactant et l'oxygène « actif » (O_2) à la surface de la membrane.

30

De façon avantageuse, ce type de dépôt permet de plus de limiter les phénomènes de réabsorption du produit formé sur la surface d'oxydation par le catalyseur pouvant conduire à sa dégradation éventuelle. Ceci se traduit donc de façon intéressante par une amélioration de la sélectivité, en particulier dans le

cas où les produits générés sont sensibles à l'action du catalyseur, comme par exemple dans le cas de la déshydrogénération oxydante de l'éthane en éthylène.

Au sens de la présente description, le terme « particules à base d'oxyde de magnésium » désigne, au sens large, toute particule constituée en tout ou partie 5 par un oxyde de magnésium, l'oxyde de magnésium au sein du matériau étant présent sous au moins une des formes suivantes :

- sous la forme d'oxyde de magnésium de formule MgO ; et/ou
- sous la forme d'oxyde de magnésium dit « dopé », à savoir un oxyde de magnésium intégrant, des cations métalliques d'insertion ou de 10 substitution.

Dans un oxyde de magnésium dopé, les cations magnésium restent en général majoritaires, c'est-à-dire que le ratio molaire de la quantité de magnésium rapportée à la quantité totale de cations dans l'oxyde de magnésium dopé reste en général supérieur à 50% en mole, le plus souvent supérieur à 70% 15 et, dans la plupart des cas, supérieur à 90% en mole.

De préférence, l'oxyde de magnésium est dopé par un métal de transition, préférentiellement choisi parmi le vanadium.

Selon un aspect particulièrement préféré, l'oxyde de magnésium est dopé 20 par le vanadium, de préférence par 0,5 à 10 % en poids de vanadium, mieux encore par 5 % en poids de vanadium.

Par « particules de métaux nobles », on entend des particules constituées essentiellement d'un métal noble choisi parmi le Pd, le Pt, le Rh, l'Au, le Ru, l'Ag et l'Ir ou d'un alliage de ceux-ci, le métal noble étant sous forme réduite ou oxydé en tout ou partie. Parmi les métaux nobles, le Pd est particulièrement préféré.

25 De préférence, les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sont dispersées selon une densité comprise entre respectivement 1.10^5 et 1.10^7 particules par cm^2 et 1.10^{12} et 5.10^{12} particules par cm^2 .

Selon un mode préférentiel, le dépôt discontinu formé par les particules à 30 base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles possède une surface spécifique variant de 30 à 50 m^2/g , de préférence entre 40 et 50 m^2/g à une température opérationnelle de 800°C.

A titre préféré, les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles possèdent un diamètre moyen compris entre 5 nm et 3000 nm, plus préférentiellement entre 5 et 50 nm et mieux encore entre 5 et 10 nm.

5 Cette taille moyenne de particules permet avantageusement de disposer d'une surface spécifique importante, i. e. d'augmenter la surface de contact entre le gaz et la membrane modifiée par unité de volume.

Le pourcentage en poids du dépôt formé par les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles rapporté au poids de la couche dense de
10 conduction mixte peut varier entre environ 0,01 et 1%, de préférence entre 0,01 et 0,5%, plus préférentiellement entre 0,01 et 0,1%.

PROCEDE DE PREPARATION DES MEMBRANES SELON L'INVENTION

15 Catalyseur à base d'oxyde de magnésium

Selon un deuxième objet, l'invention concerne les procédés de préparation des membranes de conduction d'oxygène définies ci-dessus.

Les particules à base d'oxyde de magnésium peuvent être dispersées et déposées par voie chimique à la surface de la couche dense d'oxyde multimétallique en utilisant des techniques conventionnelles telles que le dépôt de suspensions colloïdales encore appelé procédé sol-gel, ou le dépôt en phase vapeur.

Selon un mode de réalisation particulier, les membranes revêtues de particules dispersées à base d'oxyde de magnésium selon l'invention sont
25 préparées selon les méthodes dites "sol-gel" connues de l'homme du métier.

Pour plus de précision à ce sujet, on pourra se référer notamment à la thèse de Laure Albaric, Université de Montpellier II, 1999.

Ce procédé comprend les étapes consistant à :

- a. fournir une membrane de conduction mixte d'oxyde multimétallique telle que définie précédemment ;
- 30 b. préparer une suspension colloïdale à base d'oxyde de magnésium dans un solvant organique ;

- c. mettre en contact la suspension obtenue avec la membrane dense de conduction mixte ; et
- d. calciner la membrane obtenue.

La suspension colloïdale à base d'oxyde de magnésium peut être préparée
5 selon les méthodes dites "sol-gel" connues de l'homme du métier.

La préparation de suspension colloïdale comprend ainsi la dissolution du précurseur des particules à base d'oxyde de magnésium dans le solvant organique, dans les proportions désirées. La concentration de la solution de précurseur est fixée selon le revêtement que l'on souhaite obtenir, et l'agitation
10 se fait généralement à température ambiante jusqu'à l'obtention d'une suspension colloïdale.

De préférence, les précurseurs sont distillés avant leur utilisation de manière à éliminer les traces d'eau éventuelles et les espèces condensées.

A titre d'exemple de précurseurs de particules à base d'oxyde de magnésium, on peut notamment citer les alkoxydes, les hydroxydes, les nitrates, les alkoxydes de magnésium, tel que le diméthoxyde de magnésium.

Selon un mode de réalisation préféré, l'oxyde de magnésium est dopé par du vanadium. Dans ce cas, la suspension colloïdale est préparée à partir d'un mélange de précurseurs à base de magnésium et de vanadium dans les proportions souhaitées. A titre préféré, on prépare une solution d'alkoxyde de magnésium et d'alkoxyde de vanadium, de préférence de diméthoxyde de magnésium et d'isopropoxyde de vanadium.

Les solvants organiques mis en œuvre à l'étape b) sont ceux couramment utilisés pour la préparation de suspensions colloïdales et englobent notamment le
25 méthanol, l'éthanol, le 2-propanol.

La suspension colloïdale obtenue à l'étape b) est ensuite déposée à la surface de la membrane dense de conduction mixte selon la technique connue du « spin-coating ». A ce sujet, on pourra notamment se référer à Hiromichi Sakamoto, Jianbei Qiu and Akio Makishima, *Science and Technology of Advanced Materials, Volume 4, Issue 1, 2003, Pages 69-76*. Cette technique consiste généralement à déposer quelques millilitres de suspension colloïdale par exemple, au moyen d'une seringue, à la surface de la membrane dense, et à

répartir la solution colloïdale de façon homogène sur la surface de la membrane, en plaçant la membrane sur un support mis en rotation à une vitesse élevée.

Le dépôt est alors séché à l'air puis dans une étuve à 100°C pendant une durée suffisante pour éliminer le solvant.

- 5 La membrane résultante est ensuite calcinée à une température suffisante pour éliminer les résidus organiques, généralement à une température supérieure à 400°C, de préférence comprise entre 800° et 900°C et mieux encore entre 800° et 850°C, ce par quoi on obtient une membrane revêtue de particules dispersées à base d'oxyde de magnésium.
- 10 La membrane dense de conduction mixte mise en oeuvre selon ce procédé peut être préparée selon les méthodes classiques comprenant généralement :
- la dissolution dans l'eau des sels métalliques constituant l'oxyde de conduction mixte, dont notamment des nitrates et des chlorures, dans les proportions stœchiométriques désirées;
 - 15 - la co-précipitation des sels à partir de la solution aqueuse par addition d'un acide organique, par exemple l'acide citrique ;
 - l'isolement du co-précipité par filtration ou centrifugation ; et
 - la calcination du co-précipité pour obtenir un oxyde de conduction mixte multimétallique ;
- 20 - le broyage de l'oxyde de conduction mixte sous forme de poudre ;
- le moulage de la poudre d'oxyde de conduction mixte, éventuellement en association avec des additifs, sous la forme désirée ; et
 - le frittage de la poudre moulée pour obtenir un matériau céramique dense de conduction mixte.
- 25

Ces méthodes, bien connues de l'homme du métier conviennent à la préparation de la membrane dense de conduction mixte des membranes selon l'invention.

- 30 La méthode « sol-gel » est particulièrement appropriée pour l'obtention de particules de taille micrométrique ou submicrométrique et leur dispersion à la surface de la membrane. La taille des particules formées peut être évaluée une fois les particules déposées à la surface de la membrane par microscopie électronique à balayage et/ou physisorption.

Catalyseur à base de métaux nobles

Les membranes revêtues de particules dispersées de métaux nobles selon l'invention peuvent être préparées selon le procédé consistant à :

- 5 a) fournir une membrane de conduction mixte d'oxyde multimétallique telle que définie précédemment ;
- b) déposer les particules de métaux nobles par vaporisation laser.

Le principe de la technique de vaporisation laser est exposé notamment dans la référence bibliographique « Ion-scattering study and Monte Carlo simulations of surface segregation in Pd-Pt nanoclusters obtained by laser 10 vaporization of the bulk alloys », J.-L. Rousset et al., *Physical Review B*, 15 July 1998, II, vol. 58, N° 4.

Avantageusement, cette technique permet le dépôt de particules métalliques de petites tailles avec une distribution étroite et homogène, une composition et une quantité contrôlées.

15 La taille et la dispersion ou densité des particules sur la surface de la membrane dense peuvent être déterminées par microscopie électronique à transmission ou/et par physisorption.

Selon un troisième objet, l'invention concerne les membranes susceptibles 20 d'être obtenues selon l'un des procédés définis ci-dessus.

Les membranes selon l'invention peuvent être préparées sous différentes formes, appropriées à un modèle particulier de réacteur, dont notamment sous forme de disques ou de tubes.

Les membranes de conduction mixte selon l'invention sont avantageusement stables à des températures comprises entre 25°C et 1100°C.

REACTEUR MEMBRANAIRE

Selon un quatrième objet, l'invention vise également un réacteur 30 membranaire catalytique comprenant une zone d'oxydation et une zone de réduction séparées par une membrane selon l'invention.

Dans ce qui suit, la surface d'oxydation (anode) désigne la surface en contact avec la zone d'oxydation et la surface de réduction (cathode), celle en contact avec la zone de réduction.

La surface d'oxydation correspond, de préférence, à celle en contact avec 5 les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles dispersées.

La surface de réduction est en contact avec le mélange gazeux contenant de l'oxygène. Elle correspond de préférence à la couche dense, éventuellement revêtue d'une couche catalytique et est le siège des réactions de dissociation de l'oxygène moléculaire en ions oxygène O²⁻.

10 Cette surface de réduction peut être éventuellement revêtue par un catalyseur favorisant la réduction d'espèces contenant de l'oxygène telles que O₂, NO₂, SO₂ pour générer des anions oxygène au niveau de la membrane. A titre d'exemple de tels catalyseurs, on peut citer notamment les métaux nobles.

15 APPLICATION DU REACTEUR MEMBRANAIRE

Les membranes selon l'invention sont utiles à titre de réacteurs membranaires pour l'oxydation partielle ou totale d'espèces réduites, en particulier des hydrocarbures.

20 Selon un cinquième objet, l'invention concerne un procédé pour oxyder un gaz réactant comprenant :

- i) la mise en œuvre d'un réacteur membranaire selon l'invention ;
- ii) l'introduction du gaz réactant dans la zone d'oxydation ;
- iii) l'introduction du gaz contenant de l'oxygène dans la zone de 25 réduction ;
- iv) le chauffage de la membrane séparant lesdites zones d'oxydation et de réduction à une température opérationnelle pour réduire le gaz contenant de l'oxygène, transporter les ions oxygène vers la zone d'oxydation et oxyder le gaz réactant.

30

De préférence, la température opérationnelle est comprise entre 500 et 800°C.

A titre préféré, ce procédé est mis en œuvre pour une oxydation partielle du gaz réactant, telle qu'une conversion du méthane en monoxyde de carbone et hydrogène, ou une déshydrogénéation oxydante d'hydrocarbures, ou une oxydation ménagée d'hydrocarbures en molécules oxygénées.

5 Selon un mode de réalisation préféré, le gaz réactant est un hydrocarbure léger qui est oxydé en alcène.

Par « hydrocarbure léger », on entend au sens de la présente description des alcanes volatiles possédant de 1 à 6 atomes de carbone, dont notamment le méthane, l'éthane, le propane et les butanes.

10 De préférence, l'hydrocarbure léger est l'éthane ou le propane, de préférence l'éthane, lequel est oxydé en éthylène.

Selon un autre aspect avantageux, les membranes selon l'invention présentent une activité pour la déshydrogénéation de l'éthane en éthylène supérieure à celle obtenue avec la membrane dense possédant une surface 15 d'oxydation non modifiée par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

Selon un autre objet, l'invention concerne l'utilisation des réacteurs membranaires pour récupérer de l'oxygène à partir d'un mélange gazeux 20 contenant de l'oxygène.

Cette utilisation comprend notamment les étapes consistant en :

- l'introduction d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène dans la zone de réduction, qui est séparée de la zone d'oxydation par la membrane selon l'invention, en établissant une différence de pression partielle positive entre les deux zones en produisant une pression partielle d'oxygène en excès dans le premier compartiment et/ou en produisant une pression partielle réduite dans le second compartiment ;
- la mise en contact du mélange contenant de l'oxygène avec la surface de réduction, à une température supérieure à environ 500°C pour convertir le mélange gazeux contenant de l'oxygène en courant enrichi 30 d'oxygène (perméat), d'une part, et en courant d'oxygène appauvri, d'autre part ;
- la récupération dudit courant enrichi d'oxygène (perméat).

L'expression « mélange gazeux contenant de l'oxygène » désigne au sens large des gaz et des mélanges gazeux dont l'un des composants est l'oxygène ou un oxyde. Ces derniers peuvent être réduits sur la surface de réduction de la membrane selon l'invention. Cette expression couvre notamment les oxydes de carbone, d'azote de soufre (CO_x , NO_x et SO_x) et les mélanges gazeux comprenant un oxyde en présence d'un gaz inerte ou de tout autre gaz non réactif vis-à-vis de la membrane.

5 L'expression couvre donc également des mélanges d'oxygène moléculaire (O_2) dans d'autres gaz, par exemple l'oxygène de l'air ambiant, l'oxygène en
10 présence d'un gaz inerte tel que He, Ar, etc.

Les membranes selon l'invention permettent ainsi de séparer l'oxygène à partir de mélanges gazeux contenant de l'oxygène et d'autres gaz tels que CO_2 , H_2O et hydrocarbures volatiles. La proportion d'oxygène présente dans de tels mélanges gazeux est comprise généralement entre 0,01 % et 50 vol. %.

15 Selon un mode préférentiel, le mélange gazeux contenant de l'oxygène est l'air atmosphérique.

De façon particulièrement intéressante, la présence des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles sur les membranes de l'invention permet d'augmenter de 20% en moyenne la quantité
20 d'oxygène récupérée.

FIGURES

Figure 1 : Schéma d'un réacteur membranaire haute température.

25

Figure 2 : Aire spécifique du catalyseur VMgO en fonction de la température.

Figure 3 : Flux de perméation d'une membrane $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-\delta}$
30 revêtue de particules de MgO selon l'exemple 2 en fonction du temps à 725°C.

Figure 4 : Rendement en éthylène en fonction de la température obtenu avec une membrane $\text{Ba}_{0.5} \text{Sr}_{0.5} \text{Co}_{0.8} \text{Fe}_{0.2} \text{O}_{3-\delta}$ revêtue de particules de VMgO selon l'exemple 1.

5 Figure 5 : Sélectivité de la réaction de déshydrogénéation oxydante en fonction de la température. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{Air}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6}=0.25\text{ atm}$.

Légende : Sethy, SCO_2 , SCO, SCH_4 représentent les sélectivités en éthylène, en dioxyde de carbone, en monoxyde de carbone et en méthane 10 respectivement.

15 Figure 6 : Rendement de la réaction de déshydrogénéation oxydante en éthylène en fonction de la pression partielle d'éthane. Conditions : Température=775°C. Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{Air}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$.

20 Figure 7 : Rendement de la réaction de déshydrogénéation oxydante en éthylène en fonction de la température. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{Air}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6}=0.25\text{ atm}$.

25 Figure 8 : Rendement de la réaction de déshydrogénéation oxydante en éthylène en fonction de la température avec différents catalyseurs. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{Air}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_2\text{H}_6/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_6}=0.25\text{ atm}$.

30 Figure 9 : Rendement de la réaction de déshydrogénéation oxydante avec une membrane selon l'exemple 2 en fonction de la température. Conditions : Zone de réduction, $F_{\text{AIR}}=50\text{mL/min}$, $P_{\text{Air}}=1.2\text{bars}$; Zone d'oxydation, $F_{\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}}=37\text{mL/min}$, $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=0.20\text{ atm}$.

Légende : Y alcène, Y éthy, Y propy représentent les rendements en alcène, éthylène et propylène respectivement.

Figure 10 : Rendement de la réaction de déshydrogénéation oxydante avec une membrane selon l'exemple 2 en fonction de la pression partielle de propane. Conditions : Température=700°C. Zone de réduction, $F_{AIR}=50mL/min$, $P_{Air}=1.2bars$; Zone d'oxydation, $F_{C3H8/He}=34mL/min$.

5 Légende : Y éthy, Y propy représentent les rendements en éthylène et propylène respectivement.

Figure 11 : Rendement de la réaction de déshydrogénéation oxydante en fonction de la température avec une membrane selon l'exemple 3. Conditions :
10 Zone de réduction, $F_{AIR}=50mL/min$, $P_{Air}=1.2bars$; Zone d'oxydation, $F_{C3H8/He}=37mL/min$, $P_{C3H8}=0.20\text{ atm}$.

Figure 12 : Visualisation de la surface de la membrane revêtue de particules de VMgO selon l'exemple 1 dispersées par microscopie électronique à balayage
15 (Echelle : 10 $\mu m/cm$).

Figure 13 : Visualisation de la surface de la membrane revêtue de particules de Pd selon l'exemple 3 dispersées par microscopie électronique à transmission (Echelle : 25 $\mu m/cm$).

20

EXEMPLES

Abréviations

25 HC : hydrocarbure
He : hélium
 C_2H_6 : éthane
 C_2H_4 : éthylène
30 C_3H_8 : propane
 F_{AIR} , F_{C2H6} : flux d'air ou d'éthane respectivement

Matériels et méthodes

35 Les réactifs suivants ont été utilisés :

- Ba(NO₃)₂ Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)₃.6H₂O Fe(NO₃)₂.6H₂O, EDTA, acide citrique (Sigma Aldrich®)
- Mg(OMe)₂ (9,34 g de Mg/L dans le méthanol) (Epichem®)
- VO(OCH₂CH₂CH₃)₃ (Aldrich®).

5 Les poudres obtenues ont été caractérisées par analyse élémentaire et par diffraction aux rayons X et par la méthode BET.

Les spectres de diffraction X ont été effectués avec un appareil système Brücker® D5005 dans l'intervalle 20 allant de 3° à 80°, un pas de 0,02°, un temps de 1s et une radiation de Cu K_{α1+α2} = 1,54184 Å.

10 La composition élémentaire a été déterminée par ICP-OES avec un appareil spectroflamme.

Les microscopies électroniques à balayage ont été effectuées avec un appareil Hitach S-800. Les microscopies électroniques à transmission ont été effectuées avec un appareil JEOL 2010 - 200kV.

15

Réacteur membranaire

a) Description

La déshydrogénéation oxydante de l'éthane (DHOE) et la perméabilité vis-à-vis de l'oxygène ont été étudiées en utilisant le réacteur décrit Figure 1.

Les disques (d'environ 1 mm d'épaisseur) ont été scellés entre deux tubes denses d'alumine (OD 12 mm, ID 8 mm) en utilisant de l'or à titre d'agent scellant chimiquement inerte.

De plus, le côté de la paroi du disque a été largement couvert avec une colle à base d'or de manière à supprimer les contributions radiales du flux d'oxygène diffusant à travers la section active de 0,5 cm². La soudure a été réalisée au début des expériences en chauffant à une température de 800°C pendant une nuit. Le côté en contact avec l'air a été alimenté avec une pression totale constante ajustée à 120 kPa et à un débit constant de 50 mL/min en utilisant un courant mixte de O₂ (air liquide) et de N₂ (N₂ sous forme air liquide évaporé, air liquide) contrôlé individuellement par des contrôleurs de flux massique (Brooks®, type 5850 TR). Le côté en contact avec le fuel a été alimenté avec un mélange d'éthane (air liquide) et d'hélium (air liquide)

individuellement contrôlé par des contrôleurs de flux massique (Brooks®, type 5850 TR) dans le cas de le DHOE, et simplement par He dans le cas de la perméabilité vis-à-vis de l'oxygène. Deux capteurs de pression ont été installés, permettant de connaître en continu la pression totale sur chaque surface du réacteur.

La figure 1 représente un schéma d'un réacteur membranaire de perméation haute température avec des soudures en or.

b) Analyse des gaz

Les gaz réactants (O_2 , N_2 , C_2H_6) et les gaz produits (H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et H_2O) ont été analysés par deux chromatographes en phase gazeuse (GC), tout deux connectés à une Chemstation HP, afin de collecter les données et permettre une analyse rapide. Le premier GC (HP 5890 Séries II) a été équipée avec un détecteur de conductivité thermique (DCT), et une colonne 13X permettant la séparation de O_2 , N_2 , CH_4 , CO et H_2O . H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 et H_2O ont été élués à partir d'une colonne Haye-Sep sur le second GC (Delsi Séries 200) équipé avec un DCT.

De plus, de l'argon a été introduit avec les réactifs afin de déterminer facilement une possible expansion du flux due à une augmentation du nombre de moles pendant le procédé de DHOE. L'équilibre en carbone est situé aux alentours de 4 %.

Des fuites de gaz liées à une mauvaise soudure ou à une densification incomplète de la membrane, si elles se produisaient, seraient ainsi détectées en suivant la concentration d'azote, ce qui permet de calculer la permsélectivité en O_2 du réacteur membranaire.

Exemple 1 : Préparation d'une membrane dense $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2}$ $O_{3-\delta}$ revêtue de particules de VMgO

30

a) Préparation de la membrane dense $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$

La poudre perovskite $Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-\delta}$ (BSCFO) a été préparée en utilisant une variante de la méthode communément appelée "méthode citrate". Dans cette méthode, les quantités stœchiométriques de $Ba(NO_3)_2$ (2,61 g ; 0,5

eq), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (2,11 g ; 0,5 eq), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.65 g ; 0,8 eq) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.05 mL d'une solution aqueuse à 0,988 mol/L ; 8,76 g ; 0,2 eq)(de pureté > 99,5%) ont été dissoutes dans 100 mL d'eau distillée suivie par l'addition d'EDTA et d'acide citrique avec un ratio molaire perovskite, EDTA et acide citrique égal à 5 1:1,5:3.

La solution de couleur violette obtenue a été chauffée à une température de 100°C jusqu'à l'obtention d'un matériau sous forme de gel formé par évaporation d'eau après environ trois heures. Le gel a ensuite été chauffé à 300°C pendant 10 trois heures. La mousse obtenue a ensuite été calcinée à 900°C pendant quatre heures à l'air pour conduire à l'obtention d'une poudre de perovskite. Cette poudre a ensuite été moulue dans un mortier. Des disques de membrane nue ont été pressés à une pression de 140 MPa pendant une minute. La densification des disques a ensuite été réalisée par frittage à 1150°C pendant huit heures. 15 L'épaisseur de la membrane est de 1mm +/- 0.1 et la surface de 0.5 cm².

b) Préparation et dépôt des particules de catalyseur VMgO

Les particules à base d'oxyde mixte de magnésium dopé par 10% en poids de vanadium ont été préparées à partir de précurseurs moléculaires par la 20 méthode sol-gel. Celle-ci permet en effet de déposer des couches minces de pureté et de surface spécifique élevées.

La figure 2 représente l'aire spécifique de VMgO en fonction de la température.

L'alkoxyde de magnésium utilisé ($\text{Mg}(\text{OMe})_2$) (9.34g de Mg/L de méthanol) 25 a été préparé par Epichem® et l'alkoxyde de vanadium ($\text{VO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (208.8g deV/L de méthanol) est une solution commercialisée par Aldrich®. Les deux solutions ont été mélangées de façon à obtenir une solution dans laquelle le vanadium représente 10% en poids.

Quelques gouttes de la solution obtenue, correspondant à une quantité 30 d'environ 1 mg de VMgO, ont été alors déposées sur la surface de la membrane par la technique du « spin-coating ». La membrane a ensuite été placée directement dans le réacteur à 850°C. On obtient ainsi des particules de VMgO

de 2 µm, réparties selon une densité de [5.10⁶ part/cm² (à 10% près)] et recouvrant environ 40 % de la surface de la membrane (à 10 % près).

La Figure 12 représente la surface de la membrane en microscopie électronique (Echelle : 10 µm/cm).

5 *c) Caractérisation des poudres*

La formation d'une structure perovskite pure a été vérifiée par diffraction aux rayons X.

La composition élémentaire a été déterminée par ICP-OES (spectroflamme) en analysant un échantillon dissout en chauffant de 250° à 300°C dans un mélange de H₂SO₄ et de HNO₃ après calcination.

Echantillon	Ba/at.-%	Sr/at.-%	Co/at.-%	Fe/at.-%
Batch 1	24,9	25,1	39,9	10,1
Batch 2	25,0	25,0	40,0	10,0

Tableau 1 : Composition cationique de la poudre BSCFO.

Résultats de l'analyse ICP-OES.

15

Le tableau 1 montre que cette méthode assure une très bonne reproductibilité de la composition de la poudre.

Exemple 2 : Préparation d'une membrane dense BSFCO revêtue de particules de catalyseur MgO

La membrane dense de Ba_{0,5} Sr_{0,5} Co_{0,8} Fe_{0,2} O_{3-δ} est préparée conformément à celle de l'exemple 1.

Les particules à base d'oxyde de magnésium ont été préparées par la technique sol-gel à partir d'une solution méthanolique de Mg(OMe)₂ (Epichem®) à 9,34 g/L.

1 mg de la suspension colloïdale obtenue a été déposé sur la surface de la membrane par la technique du spin-coating. La membrane a ensuite été placée directement dans le réacteur à 850°C.

On obtient ainsi des particules de MgO de 2 µm de taille réparties selon une densité de [5.10⁶ part/cm² (à 10% près)] et couvrant environ 40 % de la surface de la membrane.

Exemple 3 : Membrane dense BSFCO revêtue de particules de catalyseur Pd

La membrane dense mise en œuvre est conforme à celle décrite dans l'exemple 1.

- 5 Les particules de Pd ont été déposées à la surface de la membrane dense selon la technique de la vaporisation laser. L'ablation laser d'un barreau de Pd de 99,99 % de pureté (Goodfellow) a été réalisée avec un laser YAG :Nd(BMI®) pulsé à 30 Hz et doublé en fréquence (532 nm).

- 10 La quantité de matière déposée à la surface de la membrane a été déterminée par une microbalance à quartz (INFICON®).

On obtient ainsi des particules de Pd de taille moyenne de 2-3 nm, réparties selon une densité de 4.10^{12} part/cm², et couvrant environ 8 % de la membrane (à 2 % près).

- 15 La figure 13 représente la visualisation de la surface de la membrane revêtue de particules de Pd dispersées en microscopie électronique.

Exemple 4 : Détermination de la vitesse de perméation d'oxygène

Application de la membrane selon l'exemple 2 à la séparation d'oxygène

- La stabilité de la membrane de l'exemple 2 vis-à-vis de la perméation de 20 l'oxygène a été étudiée en enregistrant en continu le flux de perméation sous un gradient de pression partielle en oxygène constant pendant 30 heures.

Comme décrit dans la figure 3, un flux de perméation de l'oxygène stable de 2.4 mL/min.cm² est obtenu à 725°C. Ces résultats représentent un flux qui est 1.5 fois supérieur à celui correspondant à la membrane nue.

25

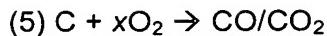
Exemple 5 : Application de la membrane à la déshydrogénéation oxydante de l'éthane

a) *Principales réactions possibles*

- 30 (1) $C_2H_6 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ $\Delta rH^\circ(750^\circ C) = - 93,927 \text{ kJ/mol}$
 (2) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ $\Delta rH^\circ(750^\circ C) = 144,022 \text{ kJ/mol}$
 (3) $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta rH^\circ(750^\circ C) = - 240 \text{ kJ/mol}$



$$\Delta rH^\circ(750^\circ\text{C}) = 16,282 \text{ kJ/mol}$$



b) Calcul

5 Des expériences d'oxydation de l'éthane et du propane dans les réacteurs membranaires ont été réalisées à différentes températures 700-825°C, différents débits C₂H₆/He (35-65-100 mL/min) et aux pressions partielles de C₂H₆ de 0,25-0,44-0,55 atm du côté de la membrane en contact avec l'éthane (zone d'oxydation).

10 Tous les calculs ont été réalisés à partir de la pression partielle P_x, le flux total F°_{côté éthane}, le coefficient d'expansion du flux C_{exp} et la surface de la membrane active S (dans l'hypothèse d'un comportement selon la loi pour un gaz idéal).

15 *c) Effet de la température*

La figure 4 représente le rendement en éthylène en fonction de la température. Ce dernier augmente jusqu'à 775°C pour atteindre 75% (conversion=87%, sélectivité=87%). A 700°C, le faible rendement (35%) est dû à une mauvaise conversion (<40%) puisque la sélectivité est supérieure à 90% 20 comme indiquée sur la figure 5. Par contre à 825°C, le faible rendement (50%) est dû à une diminution de la sélectivité en éthylène (<60%) au profit du monoxyde de carbone.

d) Effet de la pression partielle d'éthane

25 La figure 6 représente le rendement en éthylène en fonction de la pression partielle d'éthane à la température 'optimale' de 775°C. Aucune variation de rendement en fonction de la pression partielle d'éthane n'est observée. La sélectivité et la conversion sont également relativement constantes.

30 Exemple 6 : Application des membranes selon les exemples 1 à 3 à la déshydrogénération oxydante de l'éthane

La figure 7 représente le rendement en éthylène de la membrane selon l'exemple 3 en fonction de la température. Ce dernier augmente jusqu'à 775°C

pour atteindre un maximum de 75% qui correspond à un taux de conversion de 87% et un taux de sélectivité de 87%.

La Figure 8 compare les rendements d'éthane à différentes températures pour les membranes denses simples, c'est-à-dire nues, partiellement revêtues par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium (exemples 1 et 2) ou bien de Pd (exemple 3).

La présence de particules dispersées de Pd ou à base d'oxyde de magnésium permet d'atteindre un rendement donné à une température inférieure en moyenne de 75°C à celle des membranes denses.

La présence de particules dispersées de Pd ou à base d'oxyde de magnésium permet surtout d'obtenir des rendements supérieurs à ceux des membranes denses ($Y=75\%$, $C=87\%$, $S=87\%$) à une température donnée.

Les rendements obtenus avec les particules de catalyseur à base d'oxyde de magnésium et de Pd sont comparables.

Exemple 7 : Application de la membrane de l'exemple 2 à la déshydrogénéation oxydante du propane

a) effet de la température

La figure 9 indique les rendements en propylène, éthylène et alcène totale (i. e. propylène et éthylène) en fonction de la température. On obtient pour le propylène un rendement maximal de 19% ($S=27.4\%$, $C=69.7\%$) à 725°C. Ce faible rendement est dû principalement à une réaction secondaire de craquage du propane dans les conditions de température opérationnelles de la membrane. En effet, le produit principal obtenu est l'éthylène ($S=47.2\%$ à 725°C), produit très valorisable.

b) effet de la pression partielle de propane

La figure 10 représente le rendement en propylène et éthylène à 700°C en fonction de la pression partielle en propane.

Le rendement en éthylène et en propylène reste constant pour une pression partielle en propane comprise entre 0,15 et 0,50 bars.

Exemple 8 : Application de la membrane de l'exemple 3 à la déshydrogénéation oxydante du propane

La figure 11 indique les rendements en propylène, éthylène et alcène (propylène et éthylène) en fonction de la température. On obtient pour le 5 propylène un rendement maximal de 18.2% (S=25.9%, C=70.1%) à 725°C.

Exemple 9 : Etude comparative entre les membranes des exemples 1, 2 et 3 et les membranes de l'art antérieur

Les flux de perméation d'oxygène de différentes membranes ont été 10 déterminées avec le réacteur décrit à la figure 1 dans les conditions indiquées dans la partie « Matériel et méthodes » ci-dessus.

Ces résultats montrent que la modification de l'une des surfaces de la membrane dense par des particules de métaux nobles ou à base d'oxyde de magnésium permet d'augmenter de façon significative le flux de perméation 15 d'oxygène.

Membrane	T (°C)	Flux d'oxygène	Référence
Sans modification de surface		Mol cm ⁻² s ⁻¹	
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _x	800	6,69 E-07	[1]
BaBi _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,4} O _{3-&}	800	3,12 E-07	[2]
La _{0,2} Sr _{0,8} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-&}	800	1,12 E-07	[3]
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,2} Fe _{0,8} O _{3-&}	800	1,86 E-08	[4]
La _{0,6} Sr _{0,4} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-&}	800	5,20 E-08	[5]
SrCo _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-&}	800	4,80 E-07	[1]
BaCo _{0,4} Fe _{0,4} Zr _{0,2} O ₃₋₁	800	3,35 E-07	[7]
Bi ₂ V _{0,8} Mn _{0,2} O _{5,3}	800	1,58 E-08	[8]
Avec modification de surface	800	1,00 E-06	Exemple 2
Ba _{0,5} Sr _{0,5} Co _{0,8} Fe _{0,2} O _x +MgO			
Ibid + Pd	800	1,12 E-06	Exemple 3
Ibid + VMgO	800	1,27 E-06	Exemple 1

Tableau 2

1. Shao, Z., et al., *Investigation of the permeation behavior and stability of a Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-[delta] oxygen membrane*. Journal of Membrane Science, 2000. 172(1-2): p. 177-188.
5. 2. Shao, Z., et al., *Synthesis and oxygen permeation study of novel perovskite-type BaBixCo0.2Fe0.8-xO3-.delta. ceramic membranes*. J. Membr. Sci., 2000. 164(1-2): p. 167-176.
10. 3. Li, S.G., et al., *Comparison of oxygen permeability and stability of perovskite type La(0.2)A(0.8)Co(0.2)Fe(0.8)O(3-delta) (A = Sr, Ba, Ca) membranes*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999. 38(8): p. 2963-2972.
15. 4. Lee, S., et al., *Oxygen-permeating property of LaSrBFeO3 (B=Co, Ga) perovskite membrane surface-modified by LaSrCoO3*. Solid State Ionics, 2003. 158(3-4): p. 287-296.
20. 5. Teraoka, Y., et al., *Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes*. Solid State Ionics, 2002. 152-153: p. 681-687.
6. Qiu, L., Lee T. H., *Oxygen permeation studies of SrCo0.8Fe0.2O3-&*. Solid State Ionics, 1995. 76: p. 321-329.
7. Tong, J., et al., *Investigation of ideal zirconium-doped perovskite-type ceramic membrane materials for oxygen separation*. Journal of Membrane Science, 2002. 203(1-2): p. 175-189.
25. 8. Yang, Y.L., Qiu L. Jacobson, *Manganese doped bismuth vanadate solid electrolytes: oxygen permeation in Bi2V0.8Mn0.2O5.3*. Journal of Materials Chemistry, 1997. 7: p. 937-941.

REVENDICATIONS

1. Membrane de conduction d'oxygène comprenant une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique dont l'une des surfaces est revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

2. Membrane selon la revendication 1, dans laquelle les particules à base d'oxyde de magnésium et/ou de métaux nobles ont un diamètre compris entre 5 et 3000 nm.

3. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle la membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique présente une structure perovskite.

4. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la couche dense de conduction mixte comprend un ou plusieurs oxydes multimétalliques répondant à la formule générale :

20 $A_{1-x} A'_x B_{1-y} B'_y O_{3-z}$

dans laquelle

A et A', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique ou un métal alcalino-terreux ou d'un métal choisi dans la série des lanthanides ;

25 B et B', identiques ou différents, représentent chacun un ion métallique et/ou un mélange d'ions métalliques dans lequel le métal est choisi parmi les métaux de transition ;

0 ≤ x ≤ 1 ;

0 ≤ y ≤ 1 ;

30 z est un nombre rendant la charge du composé neutre et explicitant la déficience en oxygène.

5. Membrane selon la revendication 4, dans laquelle A et A', identiques ou différents, représentent La, Ca, Sr et/ou Ba.

6. Membrane selon l'une quelconque des revendications 4 ou 5, dans laquelle B et B', identiques ou différents sont choisis parmi Cr, Mn, Fe, Co, Ni et/ou Cu.

5 7. Membrane selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, dans laquelle la couche dense de conduction mixte comprend l'oxyde multimétallique de formule :



dans laquelle x, y, et z sont tels que définis dans la revendication 6.

10 8. Membrane selon la revendication 7 dans laquelle l'oxyde multimétallique comprend le $\text{Ba}_{0,5} \text{Sr}_{0,5} \text{Co}_{0,8} \text{Fe}_{0,2} \text{O}_{3-z}$.

15 9. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique a une épaisseur comprise entre 0,5 et 10 mm.

20 10. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles représentent 0,01 à 0,1 % en poids de la membrane dense.

11. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les particules sont à base d'oxyde de magnésium.

25 12. Membrane selon la revendication 11, dans laquelle les particules à base d'oxyde de magnésium sont dopées par du vanadium.

30 13. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle les particules sont des particules de métaux nobles ou d'alliages de ceux-ci.

14. Membrane selon la revendication 13, dans laquelle les métaux nobles sont choisis parmi le Pd, le Pt, le Rh, l'Ag, l'Au, le Ru et l'Ir.

15. Procédé de préparation des membranes de conduction d'oxygène telles que définies selon les revendications 1 à 12, comprenant les étapes consistant à :

- 5 a. fournir une membrane dense de conduction mixte telle que définie dans les revendications 1 et 3 à 9 ;
- b. préparer une suspension colloïdale à base d'oxyde de magnésium dans un solvant organique ;
- c. mettre en contact la suspension obtenue avec la membrane dense de conduction mixte ; et
- 10 d. calciner la membrane obtenue.

16. Procédé de préparation des membranes de conduction d'oxygène telles que définis dans les revendications 1 à 10 et 13 à 14, comprenant les étapes consistant à :

- 15 a. fournir une membrane dense d'oxyde multimétallique telle que définie dans les revendications 1 et 3 à 9 ;
- b. déposer les particules de métaux nobles ou d'alliages de ceux-ci par vaporisation laser.

20 17. Membrane de conduction d'oxygène susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 15 et 16.

25 18. Réacteur membranaire comprenant une zone d'oxydation et une zone de réduction séparées par une membrane de conduction d'oxygène telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou 17.

19. Réacteur membranaire selon la revendication 18, dans lequel la zone d'oxydation est au contact de la surface de la membrane revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

30 20. Procédé d'oxydation d'un gaz réactant comprenant :

- i) la mise en œuvre d'un réacteur membranaire selon les revendications 18 ou 19 ;

- ii) l'introduction du gaz réactant dans la zone d'oxydation ;
- iii) l'introduction du gaz contenant de l'oxygène dans la zone de réduction ;
- iv) le chauffage de la membrane séparant lesdites zones d'oxydation et de réduction à une température opérationnelle.

5 21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le gaz réactant est un hydrocarbure léger qui est oxydé en alcène.

10 22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel l'hydrocarbure léger est l'éthane qui est oxydé en éthylène.

15 23. Utilisation d'un réacteur membranaire selon les revendications 18 ou 19 pour récupérer de l'oxygène à partir d'un mélange gazeux contenant de l'oxygène.

ABREGE DU CONTENU TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention concerne des membranes de conduction d'oxygène comprenant une membrane dense de conduction mixte d'oxyde multimétallique dont l'une des surfaces est revêtue par des particules dispersées à base d'oxyde de magnésium ou de métaux nobles.

Figure : néant

1/7

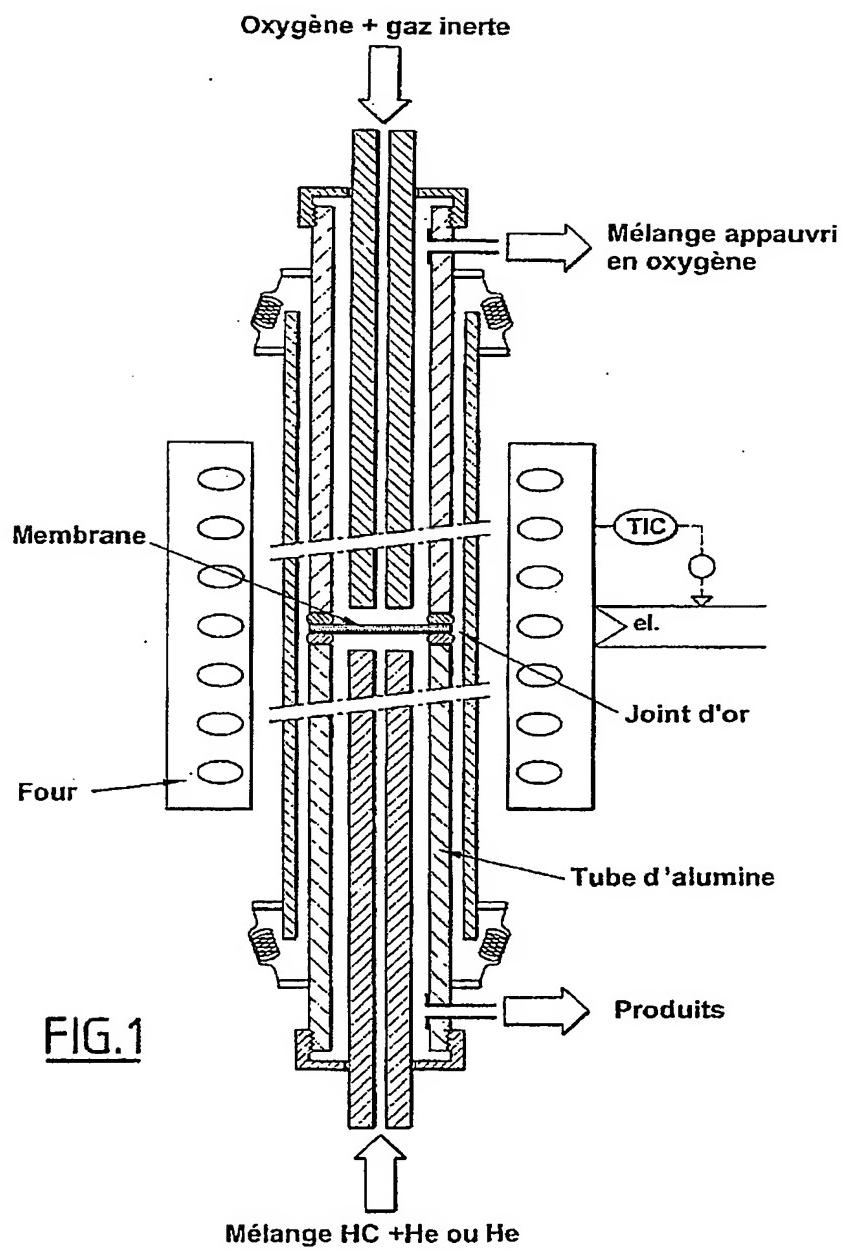


FIG.1

2/7

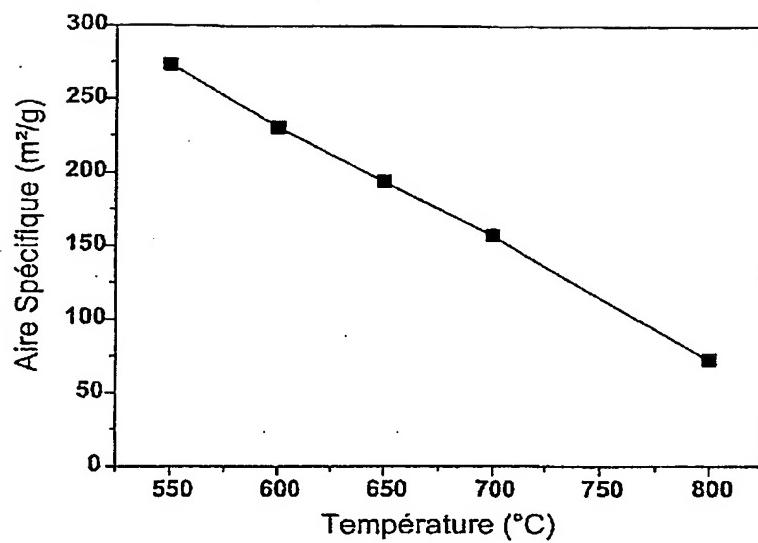


FIG.2

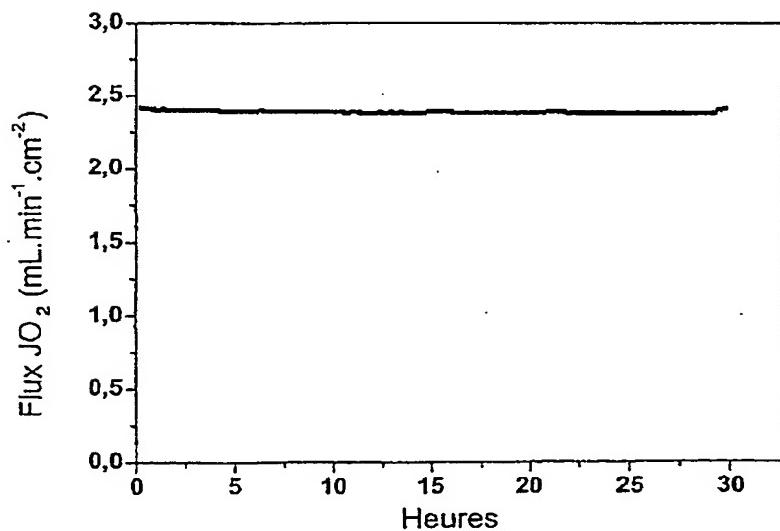


FIG.3

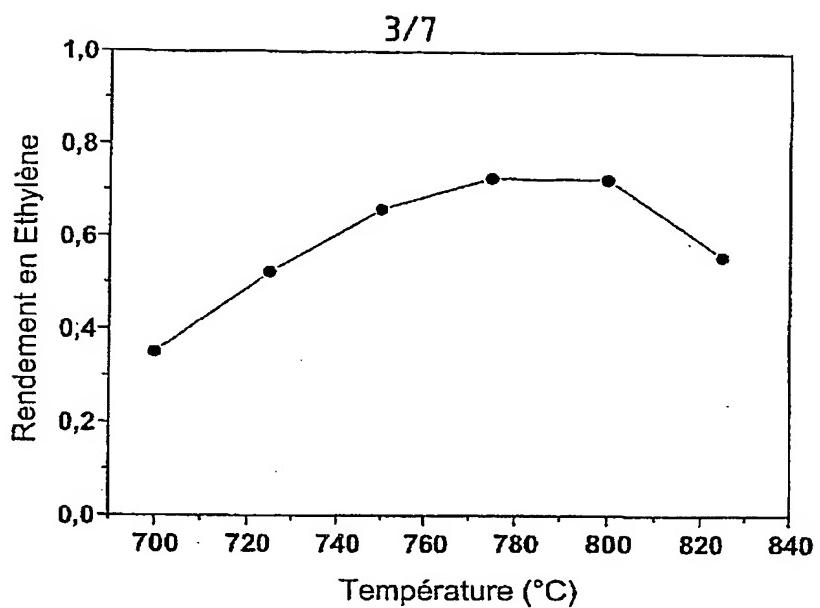


FIG.4

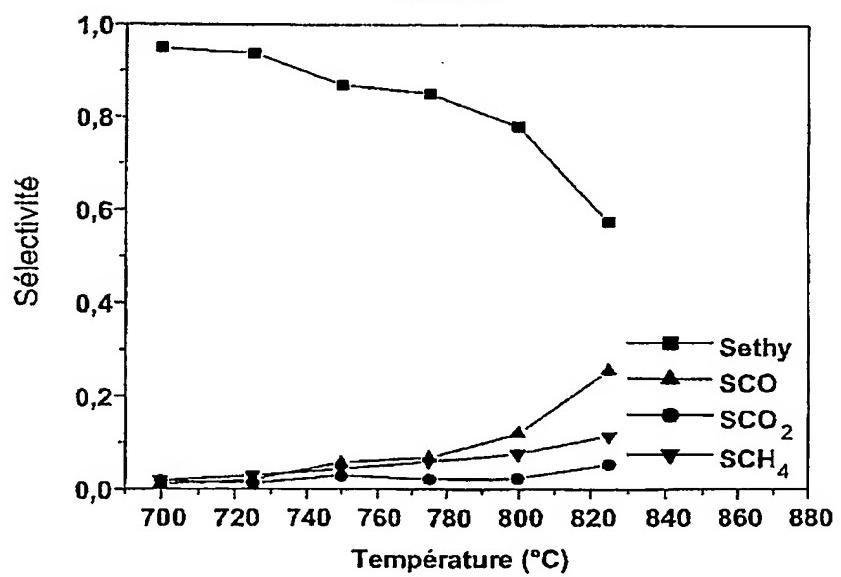


FIG.5

4/7

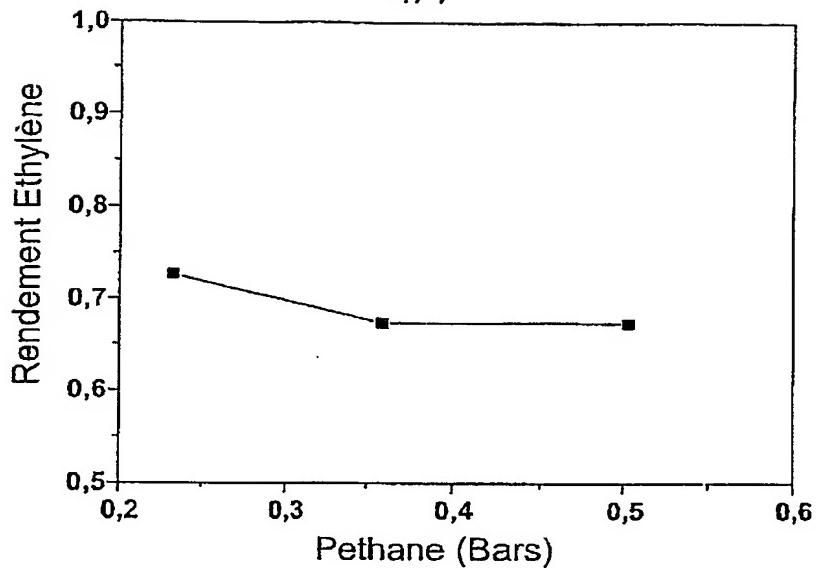


FIG.6

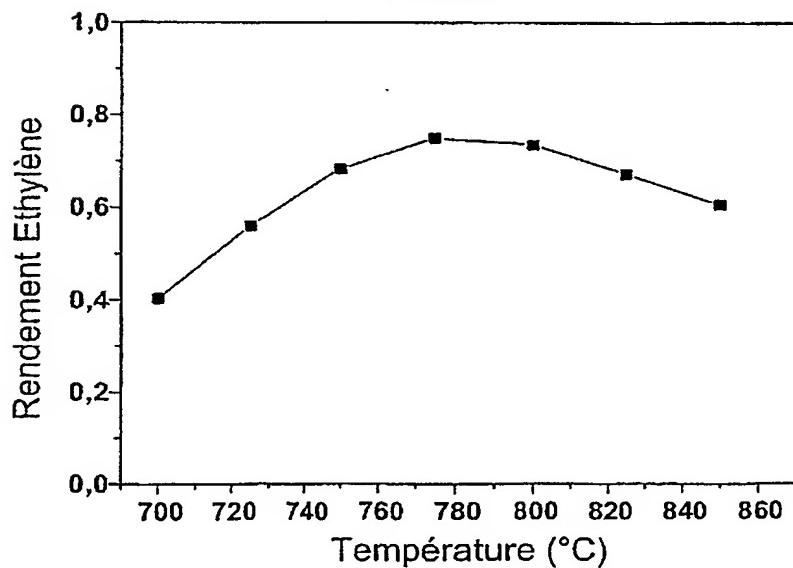


FIG.7

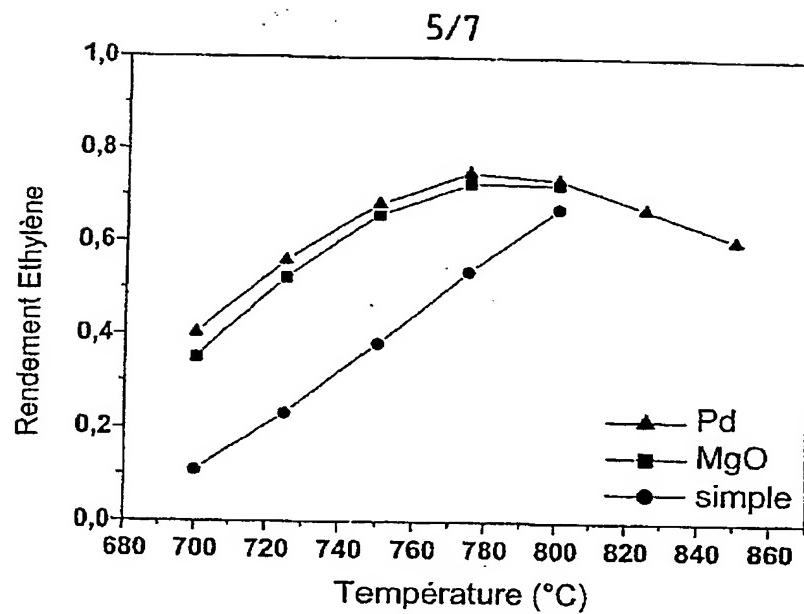


FIG.8

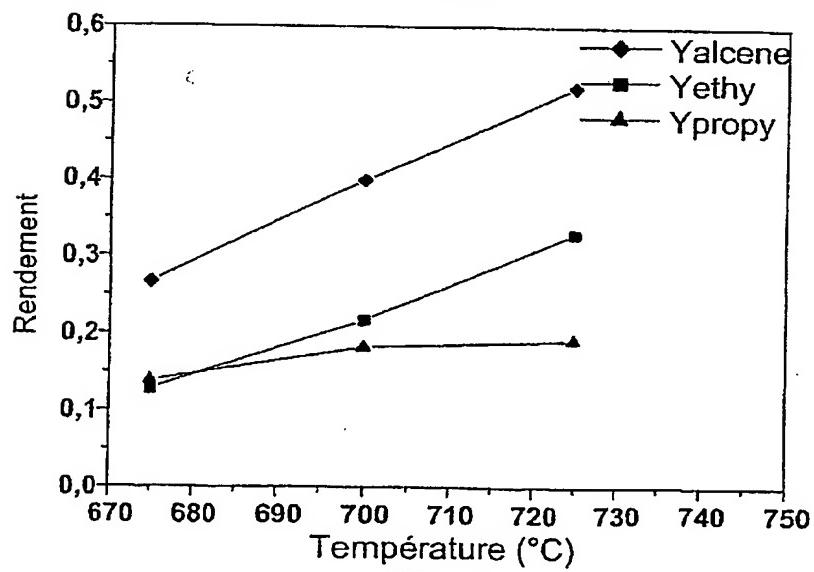


FIG.9

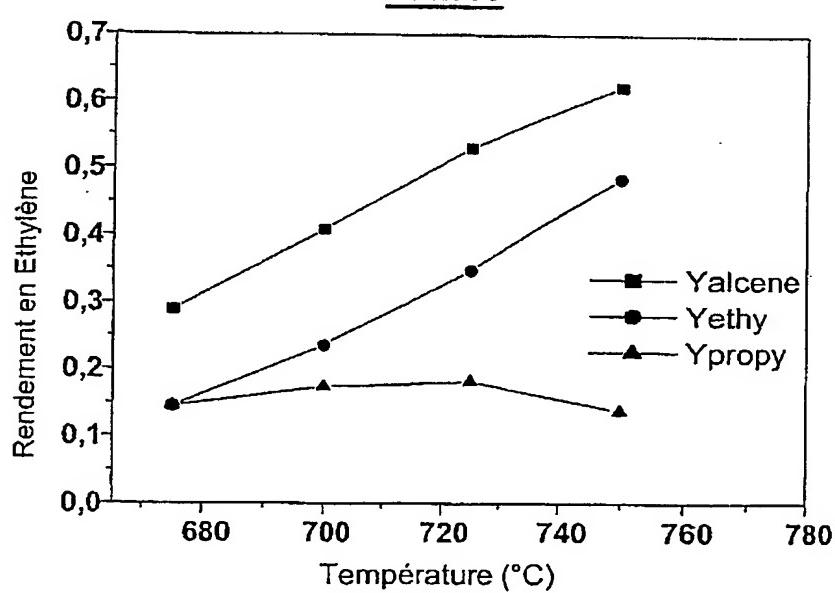
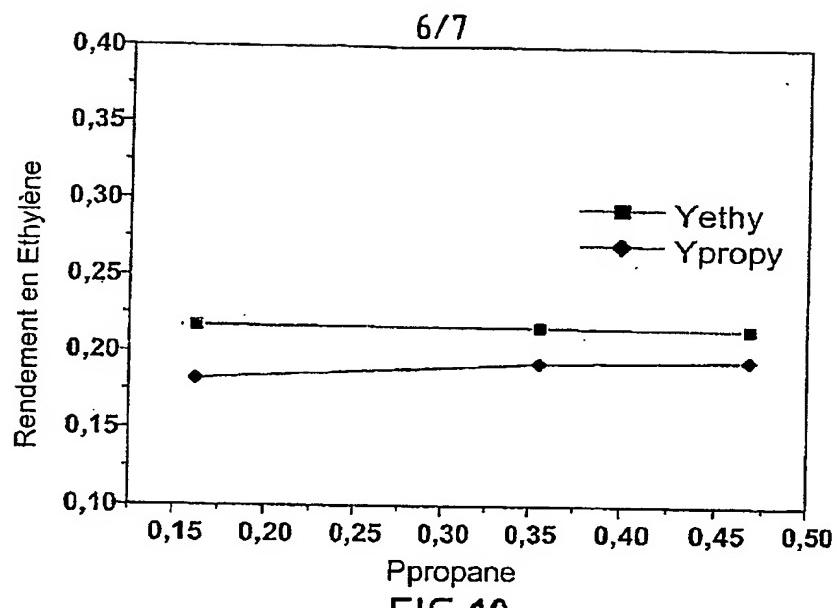


FIG.11

7/7

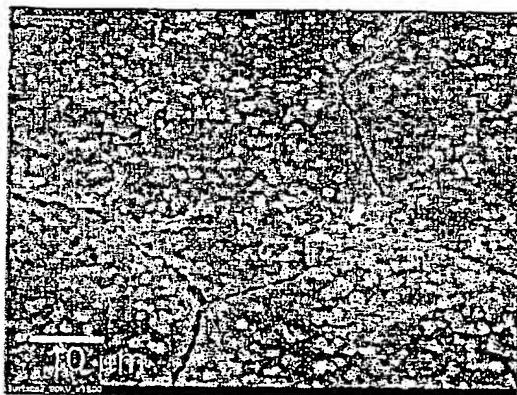


FIG.12

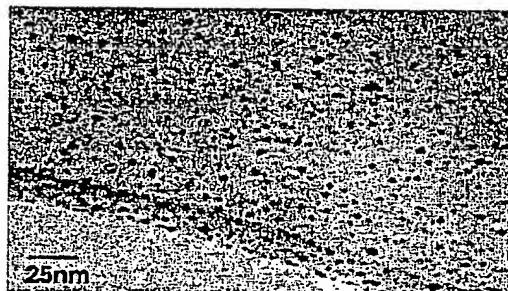


FIG.13

BEST AVAILABLE COPY

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01D71/02 B01D53/22 B01J23/00 C01B13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C01B B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 766 330 A (THE STANDARD OIL COMPANY) 2 April 1997 (1997-04-02)	1,3-6, 13,14, 17-23
Y	page 17, line 19 - line 27; claims page 13, line 4 - line 23	15,16
A	DATABASE WPI Week 200344 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2003-457993 XP002288952 & CN 1 403 196 A (HUANG Z) 19 March 2003 (2003-03-19) abstract	1,3,13, 14
A	EP 0 908 227 A (THE STANDARD OIL COMPANY) 14 April 1999 (1999-04-14) claims	1,3,13, 14
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *g* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 January 2005

Date of mailing of the International search report

27/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/002163

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 663 231 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.) 19 July 1995 (1995-07-19) cited in the application claims -----	1,3,4, 13,14
A	HAIHUI WANG ET AL: CHEM. COMMUN., 2002, page 1468-1469, XP001166951 cited in the application abstract -----	3-8
A	Z.SHAO ET AL: ""investigation of the permeation behavior and stability of a Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.0.203(delta) oxygen membrane"" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, vol. 172, no. 1-2, 2000, page 177-188, XP001166952 AMSTERDAM, NL cited in the application abstract -----	3-8
Y	HIROMICHI SAKAMOTO ET AL.: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, 20 January 2003 (2003-01-20), pages 69-76, XP008041732 cited in the application the whole document -----	15
Y	J.L. ROUSSET ET AL.: PHYSICAL REVIEW B, vol. 58, no. 4, 15 July 1998 (1998-07-15), pages 2150-2156, XP008041798 cited in the application the whole document -----	16

BEST AVAILABLE COPY

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0766330	A	02-04-1997		US 5306411 A EP 0766330 A1 AT 152859 T AT 218758 T AU 6838290 A CA 2032994 A1 CN 1055205 A ,B CN 1221812 A ,B CN 1221811 A ,B CN 1227976 A ,B CN 1227977 A CN 1224080 A ,B CN 1224081 A ,B DE 69030651 D1 DE 69030651 T2 DE 69033969 D1 DE 69033969 T2 DK 766330 T3 EP 0438902 A2 ES 2100877 T3 ES 2177706 T3 JP 3129451 B2 JP 6056428 A NO 905556 A NZ 233786 A NZ 236632 A US 2003155254 A1 US 6287432 B1 US 5591315 A US 5714091 A US 6488739 B1 US 5723035 A US 6544404 B1 US 5744015 A US 6019885 A US 6332968 B1 US 5693212 A ZA 9010408 A AT 137421 T AU 5596290 A CA 2017243 A1 CN 1048169 A ,B DE 69026752 D1 EP 0399833 A1 EP 0673675 A2 JP 3101833 A JP 3212304 B2 NO 902254 A		26-04-1994 02-04-1997 15-05-1997 15-06-2002 04-07-1991 28-06-1991 09-10-1991 07-07-1999 07-07-1999 08-09-1999 08-09-1999 28-07-1999 28-07-1999 12-06-1997 21-08-1997 11-07-2002 02-01-2003 07-10-2002 31-07-1991 01-07-1997 16-12-2002 29-01-2001 01-03-1994 28-06-1991 26-10-1993 26-07-1994 21-08-2003 11-09-2001 07-01-1997 03-02-1998 03-12-2002 03-03-1998 08-04-2003 28-04-1998 01-02-2000 25-12-2001 02-12-1997 30-10-1991 15-05-1996 29-11-1990 25-11-1990 02-01-1991 05-06-1996 28-11-1990 27-09-1995 26-04-1991 25-09-2001 26-11-1990
CN 1403196	A	19-03-2003		NONE		
EP 0908227	A	14-04-1999		US 5723035 A EP 0908227 A1 AU 706663 B2 AU 3045295 A BR 9504113 A CA 2158607 A1 CN 1127235 A		03-03-1998 14-04-1999 17-06-1999 04-04-1996 01-04-1997 24-03-1996 24-07-1996

BEST AVAILABLE COPY

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR2004/002163

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0908227	A		DE 69515586 D1		20-04-2000
			DE 69515586 T2		26-04-2001
			EP 0705790 A1		10-04-1996
			ES 2145224 T3		01-07-2000
			JP 8173776 A		09-07-1996
			PL 310614 A1		01-04-1996
			US 5714091 A		03-02-1998
			US 6488739 B1		03-12-2002
			US 6544404 B1		08-04-2003
			US 5788748 A		04-08-1998
			US 5648304 A		15-07-1997
			US 5702999 A		30-12-1997
EP 0663231	A	19-07-1995	US 5534471 A		09-07-1996
			CA 2139603 A1		13-07-1995
			DE 69508972 D1		20-05-1999
			DE 69508972 T2		12-08-1999
			EP 0663231 A2		19-07-1995

BEST AVAILABLE COPY